

PRODUCTION OF TITANIUM OXIDE FIBER 3)

Patent Number: JP62223323
Publication date: 1987-10-01
Inventor(s): KAMIYA KANICHI; others: 02
Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD
Requested Patent: ☒ JP62223323 ←
Application Number: JP19860062099 19860320
Priority Number(s):
IPC Classification: D01F9/08; D01F9/10
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled fiber having high tenacity and elastic modulus, by mixing tetraisopropoxy titanium with specific amounts of water, hydrochloric acid, ethanol and isopropanol, spinning the resultant alkoxide solution and heat-treating the fiber.

CONSTITUTION: An alkoxide solution is produced by mixing (A) 1mol of tetraisopropoxy titanium with (B) 0.5-4mol of water, (C) 0.5-5mol of ethanol and/or isopropanol and (D) 0.1-0.8mol of hydrochloric acid and subjecting the mixture to hydrolysis and polycondensation reaction. The alkoxide solution is directly spun, dried and heat-treated to obtain the objective titanium oxide fiber.

USE: Suitable as a reinforcing material for composite material of aerospace field, electric and electronic field, high-temperature energy field or corrosion-protection field.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

BEST AVAILABLE COPY

文献	304
資料	
配布先	改訂 山崎

7/26/22/26/26 (but 7/26/26) 材料基礎 薄膜
 ①日本国特許庁 (J.P.) ②特許出願公開

③公開特許公報 (A)

昭62-223323 検19

④Int. Cl.

D 01 F 9/08
9/10

識別記号

庁内整理番号

Z-6791-4L

④公開 昭和62年(1987)10月1日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑤発明の名称 酸化チタン繊維の製造法

⑥特 願 昭61-62099

⑦出 願 昭61(1986)3月20日

特許法第30条第1項適用 昭和60年11月15日 中部化学関係学協会支部連合協議会発行の「第16回中部化学関係学協会支部連合秋季大会講演予稿集」に発表

⑧発 明 者 神 谷 寛 一 三重県員弁郡大安町字賀1044
 ⑨発 明 者 横 尾 俊 信 津市鳥居町191-2
 ⑩発 明 者 谷 本 健 二 津市上浜町4丁目4
 ⑪出 願 人 セントラル硝子株式会 宇部市大字沖宇部5253番地
 社
 ⑫代 理 人 弁理士 坂本 栄一

明 細 書

1. 発明の名称

酸化チタン繊維の製造法

2. 特許請求の範囲

チタニウムアルコキシドを加水分解・縮重合反応させ、直接チタン化合物ゲル繊維を形成し加熱処理することによって酸化チタン繊維を得るに際し、テトライソプロポキシチタニウムに対し、水の量が0.5乃至4.0モル、エタノールおよび/またはイソプロパノールの量が0.5乃至3モル、塩酸の量が0.1乃至0.8モルの範囲で調整することを特徴とする酸化チタン繊維の製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、テトライソプロポキシチタニウム ($Ti(Oi\text{-}Pr)_4$) を加水分解・縮重合反応させ、直接チタン化合物ゲル繊維を形成し、熱処理することによって、透明性あるいは不透明性の酸化

チタン繊維を得る酸化チタン繊維の製造方法に関する。

本発明によつて得られる酸化チタン繊維は、各種材料のうちでもより耐熱性、より高強度、より耐蝕性で、透明あるいは不透明の両繊維となるため、酸化チタン繊維としてまたに複合材料強化材料として航空宇宙分野、電気電子分野、高温エネルギー分野あるいは耐蝕分野等に広く採用され得るものである。

(従来の技術)

従来 TiO_2 繊維は、例えば、非常に小さいコロイド粒子を含むヒドロゾルを24〜120時間水中で透析してゲル化し、ヒドロゲルとなした後、これを一方向に圧縮乾燥させ繊維となし、あるいは特公昭48-367号公報に記載されている無灰繊維の製造方法、すなわち Ti_2O_3 の組成からなる直接チタンニズメルを、直接チタンから加水分解的な縮合によつて得るこのポリチタン酸ブチルの209を、 CH_2Cl_2

おける重合度 125000 のポリスチレンの 1% 溶液 60g に混合して 25% のポリタタン酸ブタールおよび 0.75% のポリスチレンを含む紡糸性溶液とした後、これを紡糸し、その得られた繊維を酸鹼によつて TiO_2 繊維に転化するという例示の方法、さらに特開昭 60-104133 号公報に記載されている重合体の製造法、すなわちチタニウムアルコキシドと脂肪族ジカルボン酸を溶液中に混合し反応させた後、これを蒸溜して溶媒及びアルコールを除くことによつて、成形性能をもつチタニウム含有重合体を製造する方法であつて、例示のようにこの重合体を溶解した溶液を脱脂後、紡糸することによつて前駆体繊維が得られる等がそれぞれ知られている。

(発明が解決しようとする問題点)

前述したように、前記一方向凍結法では多孔性の TiO_2 繊維となるものであり、出発原料のエドゾールの調製が難しく、前駆体繊維の形成にやや長時間を必要とし、その条件の制御も難しく、モノフィラメントも得られないものである。

高品質の TiO_2 繊維をより効果的に得ることができる製造法を提供するものである。

すなわち、本発明は、チタニウムアルコキシドを加水分解・縮重合反応させ、直接チタン化合物ゲル繊維を紡糸し、加熱処理することによつて酸化チタン繊維を得るに際し、テトライソプロポキシチタニウム 1 モルに対し、水の量が 0.5 乃至 3 モル、エタノールおよび/またはイソプロパノールの量が 0.5 乃至 3 モル、塩酸の量が 0.1 乃至 0.8 モルの範囲で調製することを特徴とする酸化チタン繊維の製造法を提供するものである。

ここで、チタニウムアルコキシドとしてはテトライソプロポキシチタニウム ($Ti(OC_3H_7)_4$) の他にテトラブトキシチタニウム ($Ti(OC_4H_9)_4$) が一般的であるが、 $Ti(OC_3H_7)_4$ は粘度が高く、加水分解性も高いため、ゲル化速度が早い溶液となり、紡糸用の溶液には適しにくいものであり、本発明ではテトライソプロポキシチタニウムを用いるものである。

また前記特公和 48-567 号公報の製造方法では製造における工程については比較的簡単なものの、高分子を添加するため、無機物質であるチタニウムの含有量が低くなり、繊維製造上において堅固さを欠くものとなり、その強度は極めて低いという致命的欠点を有するものである。さらに、前記特開昭 60-104133 号公報の製造法では反応を溶液の沸点近くで行う必要があり、かつ窒素気流中で特定時間反応させる必要があり、支糸性を得るために溶液を減圧蒸留することもあり、さらに溶剤で溶解し粘度調整し、脱脂後紡糸するものであり、その工程が煩雑なものである。

(問題点を解決するための手段)

本発明は、従来のかかる欠点に鑑みてなしたものであり、チタニウムアルコキシド、特にテトライソプロポキシチタニウムと特定量の加水分解用の水とを混合するに際し、特定した多量の解こう剤を添加することにより、溶液濃度の高いゾルを得た後、直接紡糸し、完成してより

なか、 $Ti(OC_3H_7)_4$ については、溶媒として、エタノールを用いると均質で透明な溶液が得られるので、条件によつては支糸性を示す溶液になり得る可能性もあるものである。

エタノールとイソプロパノールを溶媒として用いることとしたのは、アルコキシドとの混和性の点からはエタノール、イソプロパノールおよびブタノールが適するが、そのなかでブタノールは粘度が高く溶液調製後のゲル化の進行が早く適切な溶液でないためである。またエタノールとイソプロパノールについては混合して用いると効果的な溶媒となり好ましいものである。さらにエタノールおよび/またはイソプロパノールの量についてテトライソプロポキシチタニウム 1 モルに対し、0.5 モル乃至 3 モルに限定したのは、0.5 モル未満ではアルコキシドと水が不混和となり、3 モルを超えるとアルコキシド溶液はできるが溶液濃度が低くなりすぎて支糸性がたいものとなるためである。

塩酸を用いることとしたのは、解こう作用が強く、均質で透明な溶液が得られるためであり、

硫酸および硫酸を用いた場合は解こうした透明な溶液が得られ、加水分解がすすむと変色性が認められるが、紡糸可能な時間が極めて短く、実用にはあまり適さないものであり、酢酸のような弱い酸では、解こう作用が弱く透明な溶液が得られないものであるためである。塩酸の量についてテトライソプロポキシチタニウム1モルに対し0.1乃至0.8モルとしたのは、0.1モル未満では溶液は解こうせず白濁のままゲル化し、0.8モルを超えると加水分解反応が早くすぐにゲル化固化してしまいうためである。好ましくは0.2乃至0.6モルである。なお別の投現でいえば加える水のモル比の0.1乃至0.2倍モルの範囲の塩酸量が多い。

また加える水の量についてテトライソプロポキシチタニウム1モルに対し、0.9モル乃至4モルとしたのは、0.9モル未満であれば変色性が出ないし、4モルを超えると同様に変色性が出ないものである。好ましくは1.9乃至3モルである。

は元電気化学的性質を定めることができる。

(作用)

前述したとおり、本発明によつて、テトライソプロポキシチタニウムの有機溶液が一般には加水分解性が高いため大気中の水分を吸収して容易に加水分解し、溶液が白濁化し、高粘度化する等不安定で取扱にくいものであり、また溶液を調製するとき、塩酸を加えたいとエタノールで希釈した水をたとえ少量でも滴下すると既に白濁するものであり、さらに水の量がアルコキシドに対し多量になるとたとえ塩酸を多量に添加しても溶液は混合後室内に放置しておくと白濁するかあるいは透明のままゲル化してゼリー状となる等の問題を解決できたものである。すなわち、テトライソプロポキシチタニウムと加水分解用の水とを混合するに際し、混合あるいは反応途上で沈殿が生じないようにするため、解こう剤として塩酸を等量多量に添加することにより、溶液量が極めて少なく、溶液粘度の高いゾルを得、より紡糸性のよい溶液とな

る。溶液の調製時すなわち混合攪拌操作時の保持温度は0乃至70℃が適当であり、好ましい保持温度は60℃以下である。また溶液の調製後紡糸可能な状態すなわち溶液の粘度が10ポイズになつた時点で、急激またはできるだけ早い勾配をもつて冷却し、ゲル化を調整し、紡糸可能な時間をより長くすることがよりよい手段である。

紡糸した繊維の加熱処理は、約100℃の加熱からすでにアナタースが析出するが、500℃以下ではアルキル基およびOH基が完全には除去できず、ポーラスで構造的に弱いものとなりやすいため、強度的には500℃以上で行うのがよいものである。500乃至650℃では結晶はほぼ完全にアナタースとなり、650℃以上ではルチルが析出し750℃以上では完全なルチル結晶となる。透明性は700℃近くの加熱処理まで示すものであり、また加熱雰囲気還元性にすることによつて一部の Ti^{4+} を Ti^{3+} にすることができ種々 Ti^{3+}/Ti^{4+} 比をもつ TiO_2 繊維を作ることができるものであり、電気貯蔵あり

り、より簡単な工程で直接紡糸ができ、焼収後得られた繊維も堅固なものとなり、透明あるいは不透明な比較的短い長い繊維で高強度・高弾性率、の安定性のよい高品位のものとなり、航空宇宙分野、電気電子分野、高温耐熱分野、計測分野に広く採用し得るものとなるものである。(実施例)

以下に本発明の実施例をいくつか具体的に説明するとともに、本発明の他の実施例を併せて表1および表2に例示する。

なお、下記実施例番号は表1の実施例番号に対応するものである。

実施例1

$Ti(C_2H_5O)_4$ 、56.8g、無水 C_2H_5OH 9.0gをビーカーに入れ混合し、水で冷却しつつ約30分間スレーラーで攪拌しながら、蒸留水0.9g、無水 C_2H_5OH 9.9gおよび3%塩酸2.9gからなる混合溶液を徐々に滴下して透明なアルコキシド溶液を得た。この溶液を50℃の恒温に保持し攪拌を続けたところ約4.5時間経過後に変色を

示す溶液となり、この溶液中にガラス棒を浸し引上げて、線径 $15\sim25\mu\text{m}$ の長いゲル線維を得た。

得られたゲル線維を室温で約3日間乾燥後、約 600°C の温度で加熱処理して透明な TiO_2 線維が得られ、線維の断面形状は円形あるいはまゆ形であつた。

この線維を粉末化し、X線回折で同定したところ、アナターズの線維であつた。

一万 600°C の温度で攪拌操作を行なつた場合には、約4時間後に変色性を示す溶液となつたが、短時間で変色性がなくなり、約66時間後に固化した。

実施例3

$\text{Ti}(\text{O}i\text{soC}_2\text{H}_5)_4$ 28.4gと無水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1.2gをビーカーに入れ混合し、スターラーで攪拌しながら蒸留水0.4g、無水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1.1gおよび3.5%濃塩酸2.1gからなる混合溶液を徐々に滴下して透明なアルコール溶液を得た。この溶液の混合攪拌操作を 30°C の温度に保持しながら約20時

びたアルコール溶液を得た。以上の操作を 40°C の温度を保持しながら攪拌を約1.7時間続けたところ、約10ボイズの粘潤なアルコール加水分解溶液が得られた。この溶液中にガラス棒を浸し引き上げたところ、線径 $10\sim20\mu\text{m}$ の長いゲル線維を得た。

粉末した線維を室温 120°C で約24時間乾燥した後、約 900°C の温度で加熱処理することにより透明な線維が得られ、線維の断面形状は実施例2と同様な形状であつた。

この線維を粉末化してX線回折で同定したところ、アナターズの線維であつた。

なお、上述の約ボイズの粘潤な粉末可能な状態の溶液は温度を約 60°C に保持した際には約30分間で変色性を失い、約27時間経過した時点で固化するが、溶液の粘度が10ボイズになつた時点で急激に冷却し、約 9°C の温度に保持すると約12時間変色性を保持することができた。

一万、温度 30°C に保持して溶液の混合攪拌

間続けたところ、約10ボイズの粘潤な粉末可能なアルコール加水分解溶液となつた。この溶液中にガラス棒を浸し引上げる操作を行うことにより線径 $10\sim35\mu\text{m}$ の長いゲル線維を得た。

得られたゲル線維を約 100°C で約48時間乾燥後、約 650°C で加熱処理することにより、やや白濁した透明な TiO_2 線維が得られ、線維の断面形状は円形あるいはまゆ形であつた。この線維をX線回折で同定したところ、アナターズとルチルが共存した線維であつた。

一万、温度を 60°C に保持して溶液の混合攪拌を行つたところ、約25時間後に変色性を示す溶液となつたが、同一温度では短時間で変色性はなくなり、約1.7時間後に固化した。

実施例4

$\text{Ti}(\text{O}i\text{soC}_2\text{H}_5)_4$ 28.4gと無水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1.2gをビーカーに入れ混合し、スターラーで攪拌しながら蒸留水0.9g、無水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 1.1g、3.5%濃塩酸4.2gからなる混合溶液を徐々に滴下して黄色味を帯

を行つた場合も表1に示すとおり充分変色性を示す溶液となつた。

実施例5

$\text{Ti}(\text{O}i\text{soC}_2\text{H}_5)_4$ 14.21gと無水 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 4.6g蒸留水9.1g、3.5%濃塩酸27.6gからなるアルコール溶液を実施例2と同一方法にて得た。この間の混合攪拌操作を 30°C の温度に保持して行い、透明なアルコール溶液が得られた後、約60時間で粘潤な粉末性を示す溶液となつた。この溶液を $400\mu\text{m}$ のノズルより噴出し線径 $15\sim25\mu\text{m}$ のゲル線維を得た。

粉末した線維を 150°C の温度で約24時間乾燥した後、約 750°C の温度で加熱処理することにより不透明な TiO_2 線維が得られた。この線維を粉末化し、X線回折で同定したところルチルの結晶線維であつた。線維断面形状は実施例2と同形であつた。一万、温度 60°C に保持して溶液の混合攪拌を行つた場合も表1に示すとおり充分変色性を示す溶液となつた。

実施例 1

Ti(0.160C₂H₅)₂ 81.3g、無水 C₂H₅OH 27.6g、蒸留水 7.4g、35% 炭酸酸 2.9g からなるアルコール溶液を実施例 2 と同一の方法で得た。この溶液の混合攪拌操作を 30℃ で行つたところ約 60 時間後に変色性を示す溶液となつた。

この溶液を紡糸し、繊維径 1.5 ~ 2.5 μm のゲル繊維を得、この繊維を約 130℃ の温度で約 3 時間乾燥後、約 600℃ の温度で加熱処理したところ透明な TiO₂ 繊維を得た。繊維断面形状は実施例 2 と同形であつた。

一方、60℃ の温度に保持して溶液の混合攪拌操作を行つた場合は表 1 に示すとおり、約 3 時間後に変色性を示す溶液となつたが、短時間で変色性は弱まり、約 43 時間後には固化した。

比較例 1

Ti(0.160C₂H₅)₂ 28.40g、無水 C₂H₅OH 23.9g、蒸留水 2.2g、35% 炭酸酸 2.1g からなるアルコール溶液を実施例 2 と同一の方法で混合攪拌操作を 30℃ の保持温度で行つたところ、得られた溶

液は加水分解がすすみ粘固 (10~1000 ポイズ) となつても全く変色性を示さず、約 77 時間後には固化した。

一方、30℃ 以上の保持温度にすると加水分解が急激にすすみ白色のゲルとなり透明な溶液は得られず、変色性も示さなかつた。

比較例 2

Ti(0.160C₂H₅)₂ 28.9g、無水 C₂H₅OH 9.2g、蒸留水 2.9g、35% 炭酸酸 2.4g からなるアルコール溶液を実施例 2 の方法に従つて、保持温度 30℃ で混合攪拌操作を行い得た。得られた溶液は約 84 時間後に固化し、この間全く変色性を示さなかつた。

一方、保持温度が 30℃ 以上では比較例 1 と同様、白色のゲルとなり透明な溶液とならず、全く変色性を示さなかつた。

以上のように本発明のいくつかの実施例を具体的に説明したが、同様の方法で行つた本発明の他の実施例を、表 1 では、溶液を無水エタノールを用いた場合、表 2 では、無水イソプロパノールを用いた場合をそれぞれ例示した。

表 1

	溶液組成 (モル割合)				ゲル化時間 (時間)		変色性	
	Ti(0.160C ₂ H ₅) ₂	H ₂ O	無水エタノール	HCl	30℃	60℃	30℃	60℃
実施例 1	1.0	0.5	0.5	0.10	77	6.9	○	△
2	1.0	0.5	2.0	0.10	76	6.6	○	△
3	1.0	1.0	0.5	0.20	31	4.7	○	△
4	1.0	1.0	1.0	0.17	72	4.3	○	△
5	1.0	1.0	2.0	0.12	24	7.1	○	△
6	1.0	1.0	4.0	0.11	36	6.2	○	△
7	1.0	1.5	0.5	0.27	27	3.6	○	○
8	1.0	1.5	2.0	0.23	36	4.6	○	○
9	1.0	2.0	0.5	0.40	51	2.7	○	○
10	1.0	2.0	1.0	0.37	51	3.8	○	○
11	1.0	2.0	3.0	0.30	69	4.4	○	○
12	1.0	2.0	2.0	0.32	28	2.2	○	○
13	1.0	3.0	0.5	0.60	56	3.3	○	○
14	1.0	3.0	1.0	0.55	70	3.6	○	○
15	1.0	3.0	2.0	0.53	96	2.6	○	○
16	1.0	3.0	3.0	0.50	116	3.6	○	○
17	1.0	4.0	0.5	0.80	79	3.6	○	△
18	1.0	4.0	2.0	0.70	124	4.3	○	△
19	1.0	4.0	3.0	0.55	127	3.3	○	△
比較例 1	1.0	0.2	0.3	0.02	27	6.6	x	x
2	1.0	0.5	0.3	0.03	89	6.2	x	x
3	1.0	3.0	2.0	0.90	84	2.8	x	x
4	1.0	3.0	10.0	0.30	9	6.5	x	x
5	1.0	7.0	3.0	0.80	126	3.0	x	x

表中の変色性については○印が変色性が良好な溶液、△印が変色性はあるが比較的長時間安定がない溶液、x 印が変色性を示さないかそれに近い溶液をそれぞれ示すものである。

表 2

	溶液組成 (モル割合)				ゲル化時間 (時間)		変色性	
	Ti(0.160C ₂ H ₅) ₂	H ₂ O	無水イソプロパノール	HCl	30℃	60℃	30℃	60℃
実施例 20	1.0	2.0	2.0	0.22	21	1.9	0	0
21	1.0	3.0	2.0	0.31	48	2.1	0	0
22	1.0	4.0	3.0	0.41	62	2.2	0	0

【発明の効果】

前述した本発明の実施例および従来技術、比較例から明らかなように、本発明によれば、Ti(0.160C₂H₅)₂ を原料とする新規な一つの反応制御方式である化学置換法によるチタン化合物ゲル繊維の調製およびそれを加熱することによるアナターズからルチル相変まで市販の機軸をもつ TiO₂ 繊維が得られると示し、溶液の調製も比

収的容易であり、設雷なより高強度、高弾性率
のTiO₂繊維を効率よく製造し得る方法を提供す
るものである。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

代理人 弁理士 坂 本 栄 一

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.